P.5.293
(1842) 3

1842

Magen





RÉSUMÉ

DUNE

MONOGRAPHIE DES ALCOOLIDES

LEURS PRINCIPAUX DÉRIVÉS.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,
Le 25 août 1842.

PAR P.-C. ADOLPHE MAGEN, D'AGEA (Lot - et - Garonne),

Élève lauréat de l'École (pratique) de pharmacie de Paris



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT, IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE, Rue Racine, près de l'Odéon.

1842.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. DUMÉRIL. RICHARD.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BOUILLON-LAGRANGE, Directeur. Bussy, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM.	GAULTIER DE CLAUBRY.	Chimie.
	LECANU	Pharmacie.
	GUIBOURT	Histoire naturelle
	GUYART	Botanique.
	CAVENTOU	Toxicologie.
	AGRÉGÉS.	1 Dynagae
	MM. BOUDET.	
	CHATIN. GOBLEY.	
	BINGNEE.	

Noty. L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

HENRY.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

ET

A MA MARRAINE, MADAME MAYDIEU,

Qui fut l'une de ses meilleures amies et dont les admirables soins trompérent plus d'une fois ses longues souffrances.

A MON PÈRE,

A MON FRÈRE ET A MA SOEUR.

Regrets éternels! — Reconnaissance! — Dévouement filial! — Indissoluble amitié!

P. C. ADOLPHE MAGEN.

A MESSIEURS

H. GAULTIER DE CLAUBRY,

Professeur à l'école de Pharmacie, répétiteur à l'école Polytechnique, etc.

A. BUSSY,

Professeur à l'école de Pharmacie, membre de l'Académie royale de Médecine, etc., etc.,

ET

J. A. ANDRIEU aîné, Pharmacien à Agen.

Leur élève reconnaissant,

4

P. C. ADOLPHE MAGEN

RÉSUMÉ

D'ONE

MONOGRAPHIE DES ALCOOLIDES

ET DE LEURS PRINCIPAUX DÉRIVÉS.



Si parmi les innombrables substances qui sont du ressort de la chimie organique, il en est dont l'étude approfondie offre à l'observateur un vif et constant intérêt, c'est assurément celles si nombreuses dont l'ensemble constitue la série des alcoolides.

L'espritn'est jamais plus satisfait qu'alors qu'entre des êtres de nature en apparence opposée, il voit naître et se développer des rapports qui les font peu à peu se rapprocher et s'unir; or, où signaler de plus notables différences, à n'envisager du moins que le coté physique, qu'entre l'alcool, ce liquide si essentiellement mobile, et la cire, produit solide de l'industrie des abeilles, entre la liqueur inflammable résultant de la distillation du bois et le composé cristallin qui remplace la glycérine dans la saponification du blanc de baleine par l'hydrate de potasse, entre ce dernier enfin et l'huile essentielle de pomme de terre?

Et pourtant il suffit de mettre en présence de ces substances diverses quelques agents chimiques pour faire s'effacer une à une les apparentes différences que dès l'abord on avait pu remarquer entre chacune d'elles et pour distinguer leurs traits analogiques. Pour citer entre autres quelques preuves, les acides sulfurique et phosphorique en leur empruntant les éléments d'une certaine proportion d'eau, le platine incandescent ou divisé et l'hydrate de potasse en leur enlevant de l'hydrogène et leur donnant de l'oxygène en échange, les transforment très-facilement soit en des acides parfaitement définis soit en des éthers ou des earbures d'hydrogène d'une constitution analogue. Aussi lorsqu'au moyen d'expériences nouvelles exécutées sur l'une des substances dont nous voulons exposer iei les caractères les plus saillants, on donne naissance à un produit jusqu'alors inconnu, est-on presque autorisé à penser que ces expériences exécutées sur une autre substance appartenant à la même série, détermineront la formation d'un produit correspondant.

C'est ainsi que dans la nature tout se lie et s'enchaîne, de sorte que malgré nous une pente insensible nous amène d'un corps à un autre. Le plus ingénieux observateur qui fut jamais, Linnée, était bien pénétré de la justesse de cette observation lorsqu'il disait en son langage naîf comme son imagination et poétique comme elle : natura non facit saltus,

Lorsqu'on veut édifier un monument, on commence par recueillir les matériaux dont seront formées ses différente parties, et par les eiseler suivant le caprice de l'architecte; mais quelque nombreux que soient ces matériaux, quelque élégamment eiselés qu'ils soient, ils n'offrent à l'oil qu'un amoncellement informe et sans grâce comme aussi sans grandeur; c'est qu'il n'est pas en eux d'unité. Puis arrive le travail de coordination; ces pierres qui tout à l'heure ne disaient rien à l'esprit, entre lesquelles l'observation la plus délicate n'eût pu saisir le moindre rapport, sous l'inspiration de l'architecte, elles vont se grouper pour monter en colonnes imposantes ou se développer en ligues majestueuses.

Il en est ainsi de la science en général et particulièrement de la chimie. Depuis les alchimistes nos pères jusqu'à Lavoisier qui clôt si glorieusement la première période pour inaugurer la seconde, on n'a fait autre chose que recueillir des matériaux, que colliger des faits; aujourd'hui le travail de coordination s'opère de toutes parts et c'est pour cette raison que les faits épars se rapprochent, que les différences extérieures s'effacent, qu'en un mot les rapports apparaissent.

Des groupes nombreux issus de ce grand travail, nous extrairons seulement l'alcool et ses congénères dont suivent les noms et les formules:

Alcool		C4 H6 O
Esprit de bois		C2 H4 O
Huile essentielle de pomme de te	erre	C™H12O
Éthal		C3.H34O
Cina Janabaillan		CSTREEO

Ainsi que nous le verrons en nous occupant spécialement de chacun de ces corps, on peut, par la pensée, grouper

leurs molécules de manière à faire considérer :
Ualecol comme un bi-hydrate de gas oléfiant
La cire comme un bi-hydrate de paraffine $C^{64} + H^{6}(H \cdot O)$
ou bien
L'aleool comme un hydrate d'oxyde d'éthyle C(II5 ,O+HO
L'esprit de bois comme un hydrate d'oxyde de méthyle. C' H3,0+H0
L'essenee de pomme de terre comme un hydrate
d'oxyde d'amyle
L'éthal comme un hydrate d'oxyde de cétyle C3'H3'O+HO.

1. - Alcool et ses dérives.

Mode de formation. L'alcool est le produit liquide de la fermentation alcoolique des matières sucrées.

La fermentation résulte de l'action qu'exercent sur ces matières, des corps ordinairement azotés qu'on désigne sous le nom de ferments; ces corps sont des amas de globules d'une ténuité microscopique et d'une configuration ovoïde. Ils paraissent agir en vertu d'une force vitale admise aujourd'hui par la généralité des chimistes micrographes. Aussi peut-on considèrer avec MM. Cagnard Latour et Turpin, l'acte de la fermentation comme un acte vital, et les globules déjà mentionnés comme des êtres organisés aptes à vivre dans une atmosphère d'acide carbonique, et ayant pour but d'activité de transformer le sucre de raisin, en acide carbonique et aleool.

C'est uniquement sur le sucre de raisin que s'opère la fermentation; l'expérience prouve qu'avant de la subir, toute substance fermentescible se transforme en cette espèce de sucre.

Le sucre de raisin fournit en fermentant un volume à peu près égal d'acide carbonique et de vapeur d'alcool. Si l'on prend une partie de levure de bière, cinq à six parties de sucre de raisin, et vingt-cinq ou trente parties d'eau, si l'on met le mélange dans nn flacon communiquant par un tube recourbé avec une éprouvette, si enfin on soumet le flacon à l'action d'une température de + 20 ou + 30°, on voit peu à peu le sucre disparaître et se transformer en alcool que l'on trouve mélé avec l'eau du flacon et en acide carbonique, qui occupe dans l'éprouvette l'espace qu'y occuperait la vapeur de l'alcool formé.

La réaction qui s'est opérée est on ne peut plus simple; ce n'est qu'une équation chimique dont on a immédiatement la clef si l'on considère le sucre de raisin comme composé de quatre équivalents d'acide carbonique et deux équivalents d'alcool.

C8 H12 O4 = deux équivalents d'alcool.

C⁴ O⁸ = quatre équivalents d'acide carbonique.

C"H"O" = un équivalent de sucre de raisin.

Il n'y a, on le voit, qu'un dédoublement à effectuer pour comprendre de quelle manière a eu lieu la réaction. Quant à la matière azotée qui l'a déterminée, elle a complétement disparu, ainsi que l'ont vu MM. Pelouze et Gaultier de Claubry, en produisant de l'ammoniaque. L'expérience si connue de M. Gay-Lussac, démontre incontestablement la préexistence de l'alcool dans le vin; aussi suffit-il, pour l'en extraire, de distiller celui-ci; l'alcool, plus volatil que l'eau, passe à la distillation entrainant néanmoins avec lui une assez forte proportion de ce liquide.

Rectification. Voici de quelle manière on peut l'en débarrasser : et d'abord disons que l'opération consiste tout simplement à le distiller plusieurs fois sur des corps avides d'eau; mais le choix de ces corps n'est pas indifférent. Emploie-t-on l'acide sulfurique, on provoque la décomposition de l'alcool avec lequel il se trouve en contact. Fait-on usage du chlorure de calcium, une partie de l'alcool est absorbée par le sel, d'où perte notable dans la quantité du produit, qui d'ailleurs devient inférieur en qualité. La chaux vive, employée à la dose d'un kil. par litre, déshydrate l'alcool avec une merveilleuse facilité; mais si l'on prend de l'alcool impur, en réagissant sur les matières étrangères qu'il est exposé à contenir, elle en altère assez profondément l'odeur et la sayeur. On est alors obligé de recourir au carbonate de potasse, et lorsque, après une suffisante digestion du mélange sur ce sel, on le soumet à la distillation, on obtient de l'alcool à + 94 ° qu'on déshydrate complétement pa une nouvelle distillation sur de la chaux vive, avec laquelle il a dû rester pendant deux ou trois jours en contact.

M. Graham a vu qu'en exposant dans le vide de l'alcool à + 90° et de la chaux vive, l'un à côté de l'autre et daus des capsules séparées, on obtient au bout de quelques jours de l'alcool absolu, si, au début de l'opération, on a eu soin de raréfier l'air jusqu'à ébullition de l'alcool; cet effet s'explique aisément par l'affinité de la chaux vive, moins grande pour l'alcool que pour l'eau.

M. Sœmmering a proposé de profiter, pour la déshydratation de l'alcool, de la propriété qu'a une vessie de bœuf ou de porc bien dégraissée, de laisser transsuder l'eau sans permettre à l'alcool, qui ne la mouille pas, de traverser son tissu; mais il arrive, ainsi que le remarque M. Liebig, que lorsque, par suite de la sortie d'une portion du liquide, la partie supérieure de la vessie devient vide, les vapeurs d'alecol qui la remplissent s'échappent au travers des pores, de sorte que, l'opération terminée, on se trouve avoir perdu à peu près un quart de l'alcool mis en expérience.

Tout l'alcool que consomme le commerce ne résulte pas de la fermentation des liqueurs vineuses; on en prépare d'immenses quantités avec le produit de la saccharification de la fécule par So' étendu; mais l'alcool ainsi préparé est loin d'offrir l'agréable saveur et le bouquet de l'alcool de vin; il renferme toujours une huile particulière d'une odeur nauséabonde, et qu'on ne peut lui enlever qu'en le distillant par petites portions avec de l'hydrate de potasse, ou en le faisant digérer à froid avec de la poudre grossère de charbon de bois récemment éteint. Toutefois, ces deux moyens de purification ne sont applicables que dans les laboratoires, où l'on n'agit que sur une très-petite échelle; mais en grand, on se contente et cela suffit, de rectifier avec de l'eau.

Propriétés physiques. L'alcool parfaitement pur est connu sous le nom d'alcool absolu. C'est un liquide transparent, d'une fluidité singulière et d'une odeur agréable et pénétrante; mauvais conducteur du fluide électrique, il jouit d'un pouvoir réfringent égal à 1,012, et d'une densité qui, à +15°, est de 0,795. Il entre en ébullition à 78°, 41 c., et la densité de sa vapeur, plus considérable que celle de l'air, se traduit par le nombre 1,613; aussi peut-on sans perte notable la faire passer, comme l'acide carbonique, d'un vase dans un autre.

C'est peut-être ici le lieu de faire remarquer que la volatilité des liquides et la fusibilité des solides, en thèse générale, sont en raison directe de la légèreté plus grande de leur molécule; prenons pour exemple les alcoolides, et nous pourrons nous convainere de la vérité de cette assertion.

C'Hi O' = esprit de bois, bout à	+66°5.
$G^{\dagger}H^{6}$ O' = alcool	+ 78°41.
C"H"O' = huile de pomme de terre	+ 132°
C3'H3'O'=Ethal se fond vers	+ 48°
C64H66O' - Cira d'abailles	⊥ 63°

Ainsi, plus la molécule est lourde et compliquée, plus s'élèvent les point d'ébullition et de fusion.

Propriétés chimiques. L'alcool brûle avec une fiamme d'un blanc jaunâtre, et d'autant plus vive qu'il est moins aqueux; l'acide carbonique, l'eau et (des traces d'acide acétique?), sont les produits de cette combustion. On observe d'ailleurs que le pouvoir éclairant de la fiamme alcoolique est infiniment au-dessous de son pouvoir échauffant; c'est que l'alcool renferme en sa molécule plus d'hydrogène que de carbone; or l'hydrogène donne la chaleur et le carbone la lumière.

Il s'enflamme également lorsqu'on tire à as surface des étincelles électriques, et avec détonation quand on excite l'étincelle à travers un mélange de sa vapeur et d'oxygène. Il se combine avec l'eau en toutes proportions, et cette combinaison est toujours annoncée par une contraction, et quelquefois une dilatation proportionnées aux quantités d'eau et d'alcool qu'on mêle, et par un dégagement de chaleur qu'apprécie le thermomètre. C'est en raison de son affinité pour l'eau, que l'on fait servir l'alcool à la conservation des matières animales.

Action des métalloïdes. L'action des métalloïdes sur l'alcool est très-remarquable; il en résulte une série de produits qu'on peut justement représenter dans leur composition par de l'acide formique, moins l'oxygène qui s'y trouve remplacé par du chlore, du brône, de l'iode ou du soufre. Nous les examinerons successivement.

L'azote, le phosphore et le soufre se dissolvent en petites quantités, mais sans altération dans l'alcool; l'iode s'y dissout également, mais il ne tarde pas à le déshydrogéner en partie pour donner naissance à de l'acide iodhydrique.

Ce soluté alcoolique d'iode, au contact d'un soluté alcoolique de potasse caustique, ajouté avec assez de précaution pour que le terme de la décoloration de la liqueur ne soit pas dépassé, laisse se déposer des cristaux jaunes. brillants, doués d'une légère odeur safranée, solubles dans l'alcool et l'éther, se volatilisant à + 100° sans décomposition et facilement décomposables par la potasse. Ces cristaux, découverts par Sérullas, qui les appela perhydriodure de carbone, portent aujourd'hui le nom de iodoforme, et celui de periodure de formyle; cette dernière appellation leur est appliquée dans la théorie de M. Liebig, qui les regarde comme résultant de la combinaison de l'iode avec un radical organique fonctionnant comme corps simple, et qu'il appelle formyle =: C'II. - Ils ont pour expression de leur composition la formule C'HI3. Pendant la réaction qui leur a donné naissance, se sont formés de l'iodure de potassium qu'on obtient par la concentration de la liqueur, du formiate de potasse qui reste dans les eaux mères et de l'eau : c'est ce qu'indique l'équation chimique suivante, expression fidèle de l'expérience.

$$\begin{array}{c|cccc} \underline{\mathrm{C4H^{2}O^{2} + 1^{8} + 6(KO)}} & \underline{\mathrm{C'IH^{3} + 5(KI) + C'IIO^{3}, KO + 4(IIO)}} \\ \underline{\mathrm{Alcool.}} & \underline{\mathrm{lode}} & \underline{\mathrm{lodor}} & \underline{\mathrm{lodorepotassione:}} \\ \underline{\mathrm{rominic potass.}} & \underline{\mathrm{Fau.}} \\ \end{array}$$

Sous l'influence d'un courant de chlore gazeux, l'alcool absolu perd de l'hydrogène et devient aldehyde d'abord, puis chloralt; dès ce moment il a perdu cinq équivalents d'hydrogène et acquis trois équivalents de chlore; ce n'est donc que de l'aldéhyde, dans lequel trois équivalents de chlore remplacent trois équivalents d'hydrogène, ainsi qu'on le voit dans ces deux formules:

C⁴H⁴O² = un équivalent d'aldéhyde. C⁴H O',C³ = un équivalent de chloral.

Le chloral est un liquide oléagineux et gras au toucher,

dont la formule est, comme nous l'avons dit, équivalente à celle de l'aldéhyde. Au contact des bases alcalines, il se décompose, même à froid, en chloroforme ou per-chlorure de formyle, liquide aromatique composé de C' H Cl', et en acide formique —C' H O', qui produit un formiate aucla base alcaline; cet acide formique s'est probablement formé de C' O' restés libres après la production du chloroforme et des éléments d'un équivalent d'eau qu'il s'est appropriés.

Le chloral, en se dissolvant dans l'eau, en absorbe deux équivalents et devient alors susceptible de cristalliser par évaporation; sous cet état, il constitue ce qu'on appelle le chloral insoluble, corps isomère avec le chloral soluble dont il dérive, et caractérisé par son insolubilité dans l'alcool et l'éther; sa formation résultant uniquement d'une simple modification dans l'état moléculaire du chloral soluble, il est aisé de prévoir que des influences, même légères, seront aptes à le rétablir dans son premier état; ainsi agissent l'acide sulfurique ou seulement la chaleur.

Saturé à froid par du chlore humide, l'alcool de 80° C. laisse se déposer au contact de l'eau un liquide oléagineux encore mal connu, et qu'on appelle huile chloralcoolique ou éther chloré pesant.

De même que l'iode et le chlore, le brôme s'unit, mais indirectement, avec une partie des éléments de l'alcool, lorsqu'on distille un mélange d'alcool et d'hypobromite de chaux, on obtient un liquide inflammable que la potasse convertit en chlorure de potassium et en formiate potassique. Ce liquide, découvert par M. Dumas, est le bromo-forme ou per-bromure de formyle = C² H Br².

Action des métaux. Le potassium et le sodium exercent sur l'alcool une action des plus remarquables, en ce sens surtout qu'elle vient à l'appui de la théorie de M. Liebig sur la constitution des éthers. L'alcool perd un équivalent d'eau et se transforme en éther; or, cet équivalent d'eau se décomposant, l'hydrogène se dégage à l'état de liberté et

l'oxygène se porte sur le métal et le convertit en oxyde, qui forme immédiatement avec l'éther produit un composé eristallin que M. Kuhlmann a particulièrement étudié; ce composé mis en contact avec l'eau se sépare en alcool et en oxyde alcalin.

Nous étudierons plus loin les produits des métamorphoses de l'alcool par l'éponge de platine.

Action des bases. Le contact prolongé de l'alcool et des alcalis caustiques, détermine une réaction en vertu de laquelle se dégage de l'hydrogène particllement carburé et s'engendre de l'acide acétique. En échauffant à une température modérée la combinaison de l'alcool avec l'hydrate potassique, combinaison qui défend qu'on emploie avec succès les bases alcalines pour la concentration de l'alcool hydraté, ou en faisant passer des vapeurs alcooliques sur de l'hydrate de baryte ou de la chaux potassée, on voit, d'après les expériences de MM. Dumas et Stass, se dégager avec des flots d'hydrogène quatre ou cinq centièmes environ de gaz des marais; puis, l'opération terminée, on trouve l'alcool combiné avec autant d'acide acétique que pouvait en fournir l'alcool sur lequel il a réagi. Il est à rcmarquer que le proto-carbure d'hydrogène qui se produit, n'apparaît sensiblement que dans les derniers moments de l'opération, ce qu'on doit attribuer à un commencement de décomposition de l'acétate aux dépens de l'excès d'alcali employé.

L'équation chimique suivante représente la réaction qui s'opère avant que le dégagement de gaz des marais ait commencé:

$$\frac{C^4\Pi^6O}{Alceol.} + \underbrace{BAO}_{Baryte.} + \underbrace{HO}_{Eau.} = \underbrace{C^4\Pi^3O^3,BAO}_{Acétate de baryte.} + \underbrace{Hydrogéne}_{Hydrogéne,}$$

L'alcool dissout les hydrates de potasse et de soude, à l'exclusion des carbonates de ces bases; cette propriété le fait servir à leur purification.

Action des sels. Il dissout également une infinité de sels

parmi lesquels un très-petit nombre appartenant aux acides minéraux; en vertu de ce pouvoir dissolvant, il devient quelquefois un précieux agent d'analyse. Certains sels, en effet, suivant leur nature spéciale, colorent la flamme diversement : c'est ainsi qu'avec la strontiane et ses sels solubles dans ce véhicule, la coloration est d'un pourpre magnifique; ainsi, qu'avec les sels de cuivre, la coloration est d'un très-beau vert.

On a remarqué que la plupart des sels qu'il dissout sont déliquescents, et qu'il les dissout d'autant mieux qu'il est plus étendu.

Le plus souvent il y a simple dissolution sans altération aucune, mais il peut arriver des cas où se déterminent entre le dissolvant et le corps dissous des réactions plus ou moins profondes; quelques chlorures, ceux de phosphore, d'étain (bi), d'antimoine (proto), le transforment partiellement en éther chlorhydrique, et peut-être aussi en éther simple. Dans d'autres cas, ainsi que l'a observé M. Graham, il se forme une combinaison définie, dans laquelle l'alcool joue le rôle d'eau de cristallisation; c'est surtout avec les chlorures de calcium et de zinc que se produit ce remarquable phénomène. Mais une condition essentielle de suceès complet dans cette expérience, consiste à ne mettre en présence les sels et l'alcool qu'à l'état anhydre.

M. Kuhlmann a vu qu'il peut former des composés cristallins avec plusieurs per-chlorures métalliques, tels que ceux d'étain, de fer et d'antimoine. Ces composés sont peutêtre analogues à ceux qui se produisent lors du contact de l'aleool avec les métaux de la première section, c'est-à-dire formés par la combinaison d'un équivalent d'éther chlorhydrique avec un équivalent d'oxyde.

En présence de l'alcool absolu, les carbonates sont indécomposables par l'acide acétique dont les propriétés sont alors presque anéanties; et même lorsqu'on fait passer de l'acide carbonique dans un solute alcoolique d'acétate de potasse, ce sel est décomposé. Il enrésulte du carbonate de potasse qui , insoluble dans l'alcool, se précipite, et de l'acide acétique qui , devenu libre , ne peut , en présence de l'alcool, décomposer à son tour le carbonate formé.

L'action décomposante que l'eau exerce sur les sels de bismuth et d'antimoine, l'alcool l'exerce pleinement sur plusieurs acétates, entre autres celui dezine etcelui de protoxyde de mercure Daus le cas du sel mercuriel, il y a précipitation de mercure métallique, et formation d'un sel acide soluble et d'un sel basique insoluble; dans le cas du sel de zinc, précipitation d'un sel basique insoluble et dissolution d'un sel acide. Ces décompositions n'ont lieu toutefois qu'à la suite d'une ébullition prolongée.

Action des acides. L'alcool éprouve, de la part des acides, des modifications dont l'étude pleine d'intérêt a le privilége de captiver à un haut point l'attention des chimistes. Ces modifications peuvent être rangées en deux ordres bien distincts.

Dans le premier, viennent prendre place celles qui résultent de l'action sur l'alcool des acides oxygénants;

Dans le second, celles que déterminent les acides caractérisés par leur affinité pour l'eau ou qui du moins agissent de telle sorte qu'ils font perdre à l'alcool les éléments d'un ou de deux équivalents de ce liquide.

Commençons par les acides oxygénants.

L'acide chlorique concentré réagit vivement sur l'alcool à la température ordinaire; en formant de l'eau avec son oxygène et une partie de l'hydrogène de l'alcool, il donne naissance à un dégagement de chlore et à de l'acide acétique que fait reconnaître son odeur. Si la proportion de l'acide est un peu considérable, l'acétification de l'alcool s'opère avec production d'une chaleur assez forte pour déterminer une détonation des plus violentes pendant laquelle, suivant M. Gaultier de Claubry, se dégage de l'oxyde de chlore.

L'alcool détruit avec explosion l'acide chloro chromique. Comme dans le cas précédent, le produit le plus important de la réaction est l'acide acétique. L'acide bromique et l'acide iodique concentré produisent avec l'alcool des phénomènes analogues à ceux que produit l'acide chlorique; seulement le dégagement de chlore est alors remplacé par la mise en liberté du brôme et de l'iode.

Avec l'acide chromique, s'établit une réaction qui donne lieu à de l'oxyde de chrôme, de l'acide formique et de l'éther. Si l'on ajoute à l'acide chromique du bi-oxyde de manganèse, il se produit en même temps un peu d'acide acétique.

Nous allons maintenant nous occuper de l'action sur l'alcool des acides qui fonctionnent comme déshydratants.

Lorsque après avoir traité à froid l'alcool par l'acide sulfurique anhydre, on vient à saturer la liqueur par du carbonate de baryte, on obtient un précipité de sulfate harytque qu'on sépare par filtration , et si alors , évaporant la liqueur qui bientôt se prend en une masse cristalline (éthionate de baryte), on traite celle-ci par l'acide sulfurique étendu, on isole un acide très-peu stable, que Maguus a désigné sous le nom d'acide éthionique, $= C H^0O_3$, a So' + 2 (Ho, So'), qui se distingue de l'acide sulfovinique par l'insolubilité daus l'alcool de sa combinaison avec la baryte, et que l'ébullition décompose en acide sulfurique et acide iséthionique (So', $C'H^0O' + Ho = 2 So' + Ho + C'H^0O$), isomère avec l'acide sulfovinique.

La distillation d'un mélange d'alcool anhydre et d'acide sulfurique monohydraté, qui sous la pression ordinaire produit de l'éther à + 137° environ, donne lieu d'abord à de l'alcool qui passe seul dans le récipient, puis à de l'huile douce de vin ou éther sulfatique = 2(So*), C⁴H⁵O, C⁴H⁴, et enfin à de l'acide sulfureux, sans la moindre trace d'éther simple. Cette curieuse observation a été faite par M. Kuhlmann.

En soumettant à l'action d'une douce chaleur quatre parties d'acide sulfurique concentré et une partie d'alcool, on voit se déposer du carbone et se dégager un mélange gazeux très-abondant, qu'on recueille au-dessus de l'eau dans des flacons renversés. Ce mélange est formé d'un peu d'acide carbonique et de gaz sulfureux, et d'une proportion considérable de bi-carbure d'hydrogène ou gaz oléfiant = C' H'; en traitant le mélange par la potasse, on isole ce dernier, qui est incolore, inodore, et susceptible de brûler avec une flamme d'un jaune blanc très-intense.

Éthérification. Arrivons enfin à la plus importante des modifications que les acides puissent faire subir à l'alcool; nous voulons parler de la formation de l'éther.

Si 'l'on rapproche l'une de l'autre la formule de l'alecol et celle de l'éther, on est frappé du peu de différence qu'elles offrent: un équivalent d'eau en plus dans le premier, en moins dans le second, voilà tout ce qui distingue ces deux composés également remarquables. Supposons que est équivalent d'eau joue à l'égard de l'éther le rôle qu'il joue relativement aux acides hydratés, et nous serons conduits à admettre que l'alecol est un hydrate d'éther; cette manière de voir, en faveur de laquelle s'élèvent hautement des expériences nombreuses, et la seule peut-être qui explique d'une manière satisfaisante le développement des transpositions (1) qui donnent naissance aux différents groupes d'éthers comus, a été pour la première fois formulée par M. Lichig.

Conséquemment l'éther == C⁴ H⁵ O est pour nous un corps inaltérable dans sa forme typique, une molécule complexe dont on peut soustraire l'hydrogène ou l'oxygène, à la condition toutefois de les remplacer par des corps correspondants jouissant d'affinités voisines ; c'est ainsi que sous l'influence de la lumière directe le chlore transforme l'éther en un composé nouveau, dans lequel peu à peu il se substitue à l'hydrogène, de manière à donner naissance aux

⁽¹⁾ Nous verrous en effet, en étudiant les diférents groupes d'éthers, que l'éther on oxyde d'éthyle = GTE/0 se comporte avec les acides hydrogénés comme un véritable oxyde, et forme des sels haloïdes dans lesquels l'éthyle = GTE/0 entre comme un radical, l'oxygène de l'éther es combinant avec l'hydrogène de l'acide, et qu'avec les acides oxygènés, il y a union intégrale de l'éther et de l'acide comme dans les oxysels métalliques.

éthers chlorurés dont nous donnons la série, due aux travaux de MM. F. d'Arcet, Regnault et Malagutti.

> C4 H4 Cl O, C4 H3 Cl3 O, C4 H Cl4 O, C4 Cl5 O.

C'est ainsi encore que dans les éthers formés par les hydracides, l'oxygène disparaît pour faire place à une égale proportion de chlore, de brôme, d'iode ou de soufre.

Mais il est possible à la théorie de grouper d'une autre manière les éléments constituants de l'alcool, et par suite ceux de l'éther; rien n'empêche que, par la pensée, on se représente l'alcool comme formé d'un équivalent d'hydrogène bicarboné = C4 H4, et deux équivalents d'eau; l'éther, comme formé aussi d'un équivalent de gaz oléfiant et d'un équivalent d'eau. Dans ce cas, l'alcool serait un bihydrate de bicarbure d'hydrogène, et l'éther un monohydrate de ce même composé. Cette manière de voir, bien qu'émise et professée par M. Dumas, est-elle bien l'expression de la vérité? C'est ce que, dans l'état actuel de la science, on ne saurait dire positivement. Toujours est-il que le plus important argument sur lequel elle s'appuie est l'analogie constante qui règne entre le gaz oléfiant et l'ammoniaque, au point de vue de leurs combinaisons; en se combinant avec une proportion d'acide, quatre volumes d'ammoniaque forment des sels parfaitement saturés; de même, dans les éthers composés, quatre volumes de gaz oléfiant sont unis avec une proportion d'acide. -Les sels résultants de la combinaison de l'ammoniaque avec les oxacides ont toujours un équivalent d'eau qu'on n'en pourrait séparer, et qui d'ailleurs est indispensable à la théorie de l'ammonium; les éthers composés sont également pourvus d'un équivalent d'eau nécessaire à leur stabilité. - Enfin, cet équivalent d'eau manque toujours dans les produits de la

combinaison de l'ammoniaque avec les chloracides, les bromacides, les iodacides, etc., ainsi que dans les éthers du second genre ou éthers haloides. - Mais si, poussant plus loin le parallèle, on s'élève jusqu'aux idées émises par M. Dumas lui - même sur la constitution de l'ammoniaque qu'il regarde comme un amidide d'hydrogène =AZ H'+H, ou, on d'autres termes, comme l'hydrure de l'amidogène AZ H1, composé susceptible de se combiner avec les métaux, on verra s'interrompre cette série de traits analogiques. L'expérience a-t-elle jusqu'à présent constaté, ou du moins laissé entrevoir la formation par le gaz oléfiant d'un composé correspondant à l'amidogène? Cela viendra peut-être, mais cela n'est pas encore : d'ailleurs, quand l'ammoniaque peut remplir les mêmes fonctions que l'eau, en tant qu'eau de cristallisation, il n'en est pas de même pour l'hydrogène bicarboné. Nous pourrions citer une infinité de circonstances où l'ammoniaque et le gaz oléfiant se spécialisent par des propriétés contraires; mais nous aimons mieux nous borner à celles qui, portant sur la constitution elle-même des deux corps mis en parallèle, nous paraissent s'opposer essentiellement à la possibilité d'une complète analogie.

Quoi qu'il en soit, et pour arriver aux phénomènes constituants de l'éthérification, disons en peu de mots de quelle manière on procédait autrefois à la préparation de l'éther.

On prenait à parties égales de l'alcool et de l'acide suffurique concentré, on plaçait l'alcool dans une cornue de verre, on ajoutait l'acide par petites portions, en ayant le soin d'agiter pour favoriser le mélange des deux substances, on adaptait un récipient destiné à recueillir l'éther, et l'on distillait à très-petit feu, jusqu'au moment où l'on voyait se former des vapeurs blanches, indiquant que les 2/5 de l'alcool employé avaient passé à la distillation; le produit obtenu était un mélange d'acide sulfureux, d'alcool, d'éther et d'eau; on enlevait l'acide sulfureux au moyen de la potasse, et l'alcool au moyen de l'eau; et enfin, après décantation, on distillait sur du chlorure calcique qui retenait l'eau dissoute par l'éther.

Rien de plus simple que la théorie de cette opération en tant qu'on se borne à l'étudier, non pas dans ses phases successives, mais dans ses résultats définitifs, soit qu'on regarde l'alcool comme un bydrate d'éther, soit qu'on l'envisage comme un bihydrate de bicarbure d'hydrogène. L'acide sulfurique enlevant un équivalent d'eau met l'éther en liberté.

Si tel était le secret de la transformation de l'alcool en éther, on aurait le droit de s'étonner des longues et innombrables recherches dont cette transformation a été l'objet. Voyons à quel résultat vraiment scientifique ces recherches ont amené la question.

Lorsque, avant d'avoir commencé à recueillir de l'éther, on jette du carbonate de chaux dans le mélange destiné à le produire, on détermine une vive effervescence et la précipitation d'une grande quantité de sulfate de chaux; si alors on sépare par filtration le dépôt formé, on recueille une liqueur qui suffisamment concentrée cristallise en lames hexagonales; traitons avec précaution cette liqueur concentrée par un acide susceptible de précipiter la chaux, filtrons, et nous aurons en définitive un liquide inodore, et saturant parfaitement les bases en formant des sels cristallisés.

Il est à remarquer que, si an lieu d'ajouter le carbonate de chaux dès les premiers temps de l'opération, on attend qu'une certaine proportion d'éther se soit produite, l'acide organique dont nous venons deconstater l'existence se trouve en quantité d'autant moindre qu'on a plus longtemps attendu.

Mais qu'est-ce donc que cct acide ? Dabit, pharmacien nantais, qui le premier reconnut sa formation, le regardait comme étant le résultat de la combinaison d'un acide intermédiaire entre l'acide sulfurique et l'acide sulfureux avec l'hnile douce du vin, liquide oléagineux qui se produit lorsque l'alcool mis en expérience s'est complétement

éthérifié, c'est-à-dire a donnétout l'éther qu'il était susceptible de fournir. Plustard, Hennel, en étudiant les produits de la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool, vit que l'acide découvert par Dabit ne renfermait pas d'acide hyposulfurique, mais bien de l'acide sulfurique uni à du gaz oléfiant et à de l'eau; il prouva d'une manière incontestable qu'il fallait moins de base pour saturer l'acide qui avait agi sur l'alcool que pour saturer une égale quantité d'acide libre. d'où il conclut, comme cela devait être, qu'une partie de cet acide était entrée en combinaison avec l'alcool ou quelqu'un de ses principes : il observa d'ailleurs que cette combinaison se produit dès le contact de l'acide sulfurique et de l'alcool; qu'elle se produit en quantité d'autant plus grande que la température s'élève davantage, jusqu'au point où elle se décompose en éther et acide sulfurique libre; enfin, que si avant d'obtenir l'éther, on étend d'une proportion d'eau égale à son volume le mélange qui doit le fournir, on ne recucille que de l'alcool. Cette dernière observation démontre ou que l'acide sulfovinique, c'est le nom de la combinaison découverte par Dabit, se décompose en présence d'acide sulfurique très-aqueux, son éther redevenant alcool, ou bien que l'avidité de l'acide sulfurique ayant été satisfaite par l'eau, l'alcool n'a pu se décomposer.

Pour Hennel, l'acide sulfovinique était un bisulfate d'éther ==30°, C411°+110°, ou, ce qui revient au même, -30°, C41°0. Pour nous, avec MM. Dumas et Gay-Lussac, c'est un sulfate double d'éther et d'eau; il contient, en effet, deux équivalents d'acide sulfurique, dont un uni avec réquivalent d'éther, et l'autre avec un équivalent d'eau.

Formule:

$$SO^3$$
, $C^4H^5O = sulfate\ d'éther$. SO^3 , $H\ O = sulfate\ d'eau$. $}$ acide sulfovinique.

Quand on met l'acide sulfovinique en contact avec les bases, le sulfate d'éther reste invariable, mais le sulfate d'eau disparaît pour faire place à un sulfate métallique qui, cn s'unissant au sulfate d'éther, constitue un sulfovinate; c'est ec qu'exprime l'équation chimique que voiei:

$$\underbrace{\text{SO}^3,\text{C}^4\text{H}^5\text{O} + \text{SO}^3,\text{HO}}_{\text{Acide sulfovinique.}} + \underbrace{\text{KO}}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{\text{SO}^3,\text{C}^4\text{H}^5\text{O} + \text{SO}^3,\text{KO}}_{\text{Sulfoviniqte de potasse.}} + \underbrace{\text{HO}}_{\text{Eau}}.$$

Pour bien comprendre de quelle manière la formation de l'acide sulfovinique se lic à celle de l'éther, il est nécessaire de connaître le procédé à l'aide duquel on produit aujour-d'hui l'éthérification; ee procédé, très-facile à mettre en pratique et qui donne beaucoup plus d'éther que celui qu'on suivait anciennement, a été indiqué par P. Boullay, dans la remarquable thèse qu'il a présentée à la Faculté des sciences, et fort ingénieusement modifié par M. Mitsscherlich.

L'opération se fait dans un appareil composé d'une cornue tubulée, communiquant, par sa tubulure, avec un robinet qui lui fournit de l'alcool faiblement aqueux, et par son col, avec un récipient auquel vient s'adapter un réfrigérant à serpentin. On verse dans la cornue de l'alcool, de l'aeide sulfurique et de l'eau dans des proportions telles (1) que le mélange bouille de +130° à+140°C, et on chauffe jusqu'à ébullition en faisant, par le robinet, continuellement arriver dans la cornue de l'alcool légèrement étendu; l'éther produit va se déposer dans le récipient où l'accompagne une certaine quantité d'eau vaporisée avec lui.

On peut, à l'aide de ce procédé, faire servir la même dose d'acide sulfurique à éthérifier une proportion très-considérable d'alcool.

L'éther, dans cette opération, résulte de la décomposition de l'acide sulfovinique qui a pris naissance; c'est du moins ce qu'admettent presque tous les chimistes de notre temps; sous l'influence d'une température d'environ +140°, ses principes constituants se dissocient, l'éther devenu libre distille, et l'acide sulfurique, mis également

⁽¹⁾ Acide sulfurique, 100 p.; eau, 20 p.; alcool, 50 p.

en liberté, forme, en s'unissant à l'alcool qui sans cesse lui arrive, une nouvelle proportion d'acide sulfovinique destinée à subir la même décomposition que la première.

Étonné de la rapidité de cette transformation, M. Mitscherlich refuse d'admettre la formation de l'acide sulfornique; il explique la décomposition subite de l'alcool par une force particulière, désignée par M. Berzélius sous le uom de force catalytique ou action de présence; et cette force, dans le cas qui nous occupe, serait mise en jeu par l'acide sulfurique. « Pourquoi, dit-il, admettre la formation d'un acide qui, né à peine, se décompose? La nature ne tend-elle pas toujours à procéder dans ses créations avec toute la simplicité possible? « M. Mitscherlich, on le voit, ne met en doute l'existence de l'acide de Dabit que parce qu'elle contrarie ses vues philosophiques.

Il ne veut pas davantage qu'on explique la formation de l'éther par l'allinité de l'acide sulfurique pour l'eau; car il est d'expérience que l'eau se dégage continuellement act des continuellement as et des sulfurique, et que d'ailleurs l'alcool n'est pas éthérité par la potasse et la soude, plus avides d'eau encore que l'acide sulfurique luimème; il suit de là, pour M. Mitscherlich, que si l'acide sulfurique sépare de l'alcool les éléments d'un équivalent d'eau, c'est par une simple action de contact.

M. Henry Rose, tout en admettant la formation de l'acide sulfovinique, refuse à la chaleur le soin de le décomposer; il appuie sa manière de voir sur une expérience qui
lui est propre, et dans laquelle il a constaté que l'acide
sulfovinique donne de l'éther à une température qui n'a
même pas besoin d'aller à+100°. Or, à ses yeux le soin
de la décomposition doit être mis sur le compte de l'eau que
l'acide sulfurique abandonne, et qui agit alors, relativement
à l'acide sulfovinique, commeelle agit à l'égard des sels d'antimoine et de bismuth. Cette théorie est assucément fort
ingénicuse; mais ce qui paraît sinon la condamner, au
moin l'invalider singulièrement, c'est que d'après son au-

teur lui-même, elle n'est applicable qu'à l'éthérification de l'alcool par l'acide sulfurique.

M. Thénard admet l'existence, dans le mélange qui doit produire l'éther, de l'acide sulfovinique et sa décomposition par la chalcur; il se demande s'il est improbable que le contact de l'alcool froid et de l'acide sulfurique à + 1/50° puisse déterminer un abaissement de température assez considérable pour permettre à l'acide sulfovinique de se former. Cela étant et l'abaissement de température ne se manifestant que sur les points où l'alcool et l'acide sulfurique se rencontrent, chacun des mélanges partiels qui s'opèrent sans cesse ne tarde pas à s'échauffer, et par suite se décomposer en éther, eau et acide sulfurique.

Cette opinion, qui ne sort nullement de l'expérience, est peut-étre l'expression fidèle des phénomènes dont l'ensemble constitue l'éthérification; aussi l'adoptons-nous en attendant mieux, s'il est vrai qu'un mieux soit possible. Dans tous les cas, espérons que la science ne tardera pas à dire son dernier mot.

L'acide sulfurique n'est pas le seul des acides inorganiques qui puisse éthérifier l'alcool; l'acide arsénique, l'acide phosphorique et l'acide fluoborique donnent lieu à la même transformation, en produisant des acides arséniovinique, phosphovinique (fluo-borovinique ?), qui se décomposent de la même manière que SO³, C⁴H⁵O + SO³, IIO.

On désigne improprement sous les noms d'éther sulfurique, éther arsénique, etc., les éthers résultant de la réaction sur l'alcool de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique, dans les circonstances que nous avons mentionnées.

Si l'on se souvient du mode d'action de l'acide sulfurique pendant l'éthérification, si l'on jette les yeux sur la formule de l'éther produit sous son influence, si enfin l'on admet, ainsi que le démontre l'expérience, que les acides arsénique, phosphorique et fluoborique fonctionnent absolument comme lui, on sera insensiblement porté à reconnaître l'impropriété de cette dénomination, à laquelle on substituera eelle plus juste d'éther simple = C' H', O (théorie de M. Liebig, dans laquelle l'éther est un oxyde d'éthyle et l'alcool un hydrate de cet oxyde), on celle d'éther hydratique = C' H' + HO (théorie de M. Dumas, qui regarde le gaz oléfiant eomme faisant office de base par rapport aux acides et à l'eau).

L'éther simple est liquide, incolore, d'une odeur suave et pénétrante, d'une saveur piquante et chaude. Incomparablement plus léger que l'eau, il possède à + 34° une densité de 0,7115 et entre en ébullition à + 25°, lorsque l'alcool ne commence à bouillir qu' è + 78°, 41° C. C'est à son extréme volatilité qu' est dû le vif sentiment de froid qu'on éprouve lorsqu'on le répand sur la peau.

Un abaissement de température de +31° à 44° C, suffit pour le congeler.

Abandonné à lui-même à la température ordinaire, il absorbe quatre équivalents d'oxygène, dont deux lui servent à former de l'eau avec une partie de son hydrogène, tandis que les deux autres se substituent à l'hydrogène ainsi abandonné; les produits de cette oxygénation sont de l'acide acétique et de l'eau.

$$\begin{array}{cccc} \text{C(H5O$ + O6 = H2O3 + C6H3O3, HO.} \\ \text{1 'equivalent d'oxigéne.} & \text{2 'equiv.} & \text{1 'equiv. d'acide actique.} \end{array}$$

L'éther en vapeur mêlé avec de l'oxygène ou de l'air, constitue un mélange explosif qui rend son maniement trèsdangereux.

Versé goutte à goutte dans un flacon rempli de chlore gazeux, il se vaporise immédiatement, se combine avec le chlore en développant chaleur et lumière, et de cette vive réaction, qui peut aller jusqu'à déterminer une explosion subite, résultent, d'après M. Malagutti, de l'acide chlor-hydrique et du carbone pur. Si, opérant d'une manière inverse, on fait arriver le chlore gazeux dans un flacon entouré d'un mélange réfrigérant et contenant de l'éther, la température ne peut s'élever, et en même temps que le

carbone et l'acide chlorhydrique, on voit se former un produit nouveau (éther chloré), qui diffère de l'éther simplepen deux équivalents d'hydrogène en moins et deux équivalents de chlore en plus; ce produit appartient à la série de composés cristallins dérivant de l'action du chlore sur l'éther sous l'influence de la lumière directe, série que nous avons formulée en nous occupant de l'éthérification. — M. Malagutti a vu en outre qu'en expérimentant au milieu des plus ardentes chaleurs de l'été, on peut aller jusqu'à remplacer par du chlore l'hydrogène et l'oxygène, de manière à avoir C¹ Cl², Cl.

Le soufre, le phosphore, le brôme et l'iode se dissolvent sans altération dans l'éther à la température ordinaire; mais sous l'influence des rayons solaires, ces deux derniers peuvent donner lieu aux mêmes réactions que le chlore.

Au contact du potassium et du sodium, l'éther perd de l'oxygène et se décompose en partie, d'où dégagement d'hydrogène carboné gazeux, et production d'hydrogène carboné liquide; la portion non décomposée forme avec l'oxyde alcalin une sorte de combinaison dans laquelle l'éther joue roble d'acide, combinaison qui, d'après MM. Kuhlmann, Lœwig et Weidmann, se forme également, mais avec dégagement d'hydrogène pur, lorsque l'on traite l'alcool par le potassium ou le sodium.

Quand, sans refroidir le mélange, on fait agir sur l'éther l'acide sulfurique anhydre, on dussout la masse dans l'eau, et on sature par le carbonate de baryte, il se produit d'après M. Liebig du méthionate de baryte, == C° H⁶O, SO' + BaO, SO'.

L'acide azotique le décompose à chaud en aldéhyde et acides formique, oxalique et carbonique; l'acide chlorhydrique le transforme à chaud également en éther chlorhydrique.

MM. Dumas et Stass ont vu que si l'on dirige l'éther en vapeur sur de la chaux potassée, il se dégage de l'hydro-

gène et du gaz des marais, tandis que l'alcali retient du carbonate potassique.

Suivant M. Kuhlmann, l'éther forme avec certains chlorures et fluorures métalliques des combinaisons que l'eau décompose.

L'éther est le véritable dissolvant des corps gras inflammables, tels que les huiles volatiles, le camphre, plusieurs résines, les huiles grasses et la graise; il dissout également très-bien le caoutchouc gonflé par l'eau bouillante; aussi est-il particulièrement employé pour séparer, dans l'analyse immédiate organique, les divers principes qui se trouvent mélangés.

Tretscharus ou Frobenius, en 1730, appliqua le nom d'éther au composé dont nous venons d'esquisser l'histoire, mais ce composé avait été décrit longtemps avant par Valérius Cordus (1540), qui l'appella huile de vitriol dulcifiée.

L'éthérification de l'alcool par les oxacides minéraux nous étant maintenant connue, sinon dans son essence même, du moins dans les composés particuliers à chacune de ses phases, occupons-nous rapidement de l'éthérification produite par les acides hydrogénés.

La distillation d'un mélange d'alcool et d'acide hydrogéné (préparation de l'éther chlohrydrique = C's H's, Cl.); la distillation d'un mélange d'éther et d'acide hydrogéné (préparation de l'éther brombydrique = C's H's, Br. et de l'éther iodhyrique = C's H's, I); le traitement de cyanure de possaium par l'acide sulfovinique (préparation de l'éther cyanhydrique = C's H's, Cy); la décomposition d'un monosulfure alcalin par un éther haloïde (préparation de l'éther sulfhydrique = C's H's, S), etc., etc., tels sont les moyens mis en usage pour la produire.

Les éthers appartenant à cette série sont représentés dans leur composition par la formule de l'éther simple modifiée de telle sorte que l'équivalent d'oxygène soit remplacé par un équivalent de chlore, brôme, iode, soufre ou eyanogène. En admettant la théorie de l'éthyle qui nous parait rencontrer ici d'heureuses applications, l'oxyde d'éthyle —C'HFO, se comporte en présence des acides hydrogénés comme le ferait une véritable base; aussi, peut-on donner aux éthers appartenant à cette classe le nom d'éthers haloïdes, nom qui rappelle leur mode de formation et leur constitution générale.

Il suffit de jeter les yeux sur les deux équations chimiques ci-dessus fornulées pour se convaincre de l'analogie qui existe entre la constitution des éthers à acides hydrogénés et celle des sels haloïdes.

Dans la théorie de M. Dumas, les éthers haloïdes sont assimilables aux combinaisons de l'ammoniaque avec les acides hydrogénés; ce sont des chlorhydrates, bromhydrates, etc., de bi-carbure d'hydrogène=CHH, CHH, CHH, B+H, etc.

Il nous reste à examiner une nouvelle série d'éthers, formés par l'union intégrale de l'éther simple avec les acides oxygénés.

Ges éthers, que l'on appelle éthers composés par opposition à l'éther simple qui est un de leurs éléments, se préparent soit par la distillation de l'éther simple sur un oxacide (préparation de l'éther sulfurique = C4HO, SO'); soit par la distillation de l'alcool sur un oxacide (préparation de l'éther azotique = C4HO, AzO'); soit enfin (et ce procédé, indiqué par Scheèle, s'applique particulièrement à la préparation des éthers composés à acides organiques) par la distillation d'un mélange d'acide organique, d'acide sulfurique et d'alcool; ajoutons, à propos de ce dernier procédé, que tout récemment M. Gauthier de Claubry a constaté qu'un grand nombre d'acides organiques, entre autres l'acide citrique, l'acide oxalique (1), l'acide succinique et l'acide benzoïque fournissent des éthers sans l'intermédiaire d'un acide minéral.

Aux yeux de M. Liebig les éthers composés sont de véritables sels comparables en tous points à ceux formés par les oxacides et les bases minérales, comme le démontrent les deux équations suivantes:

Aux yeux de M. Dumas, il y a identité complète entre les éthers composés et les oxy-sels ammoniacaux; exemple:

Le radical C4H de M. Dumas, s'il n'est pas le gaz oléfiant, est assurément isomère avec lui ; dans l'incertitude où il était de sa véritable entité, ce savant chimiste lui a donné le nonu d'éthérine.

Produits de l'oxydation de l'alcool. La possibilité de l'oxydation de l'alcool nous est acquise par ce que nous avons déjà dit des produits de son inflammation; mais l'expérience que nous avons citée n'est pas la seulc à laquelle on puisse recourir pour se convaincre de cette possibilité; nous allons voir de quelles manières et sous quelles influences diverses s'opère ce phénomène, digne à coup sûr d'une attention spéciale.

Lorsqu'on fait passer l'alcool à travers un tube incandescent, il se décompose complétement en bi-carbure d'hydro-

La formation directe de l'éther oxalique avait été déjà entrevue. Voir la Chimie de M. Dumas.

gène, oxyde de carbone, acides carbonique et acétique, enfin carbone libre; mais de sa combustion plus lente naissent d'autres produits. Si par exemple on fait ce que Davy appelait une lampe sans flamme, c'est-à-dire si l'on brûle de la vapeur d'alcool à l'aide d'un fil de platine préalablement rougi, on obtient un acide particulier, acide lampique ou aldéhydique qui suinte contre les parois du vase; en substituant au fil de platine du noir de platine qu'en raison de l'oxygène toujours emprisonné dans sa masse on se dispense de chauffer, il se produit de l'acide acétique et le platine qu'imprègne l'alcool acidifié par lui, devient incandescent.

L'acide aldéhydique est liquide; il a pour caractère essentiel de réduire sans effervescence, à l'aide d'une douce chaleur, les oxydes de mercure et d'argent en s'emparant de leur oxygène pour devenir lui-même acide acétique; sa composition se traduisant par la formule C4H4O3, on explique aisément son acétification par l'équation chimique suivante:

Si avec M. Liebig on regarde l'acide aldéhydique comme placé (dans la série des produits qui dérivent de l'oxydation de l'éthyle C4 H5) entre l'éther C4H5O et l'acide acétique C4H4O4, on devra l'appeler acide acéteux, à l'exemple de l'illustre chimiste de Giessen.

Sous l'influence de l'air et de certaines matières azotées. l'alcool absorbe de l'oxygène et se transforme en acide acétique; mais il serait erroné de croire que celui-ci soit le premier produit de son oxydation; il est plus que jamais hors de doute qu'avant de devenir acide acétique, il commence par former de l'aldéhyde (hydrate d'oxyde d'acétyle de M. Liebig); ce composé peut être représenté par de l'alcool, moins deux équivalents d'hydrogène, d'où son nom :

C'HO' = un équivalent d'alcool, C4H4O2 = un équiv. d'aldéhyde ou Al-cool Dé-s-hyd-rogéné. c'est un liquide d'une excessive mobilité, d'une odeur éthérée vive et pénétrante et d'une incoloréité parfaite. Sa densité à + 13° C., est de 0,790; il entre en ébullition à + 21°,8, se mêle en toutes proportions avec l'éther, l'alcool et l'eau et brûle avec une flamme pâle.

L'oxygène, ainsi que nous l'avons déjà dit, le transforme en acide acétique; les métalloïdes chloroïdes, en lui enlevant de l'hydrogène pour s'aeidifier à ses dépens, le convertissent en divers produits oléagineux, dans la composition desquels on les retrouve en partie; la potasse hydratée lui fait prendre une consistance résinoïde, à la suite d'une altération profonde sans doute, mais encore mal connue; l'acide sulfurique le charbonne en provoquant la formation. à ses dépens, d'une certaine proportion d'eau dont il s'empare. Enfin , lorsqu'on le chauffc avec de l'azotate d'argent à peu près neutre, dans un petit tube de verre, on voit se déposer à la surface de l'instrument une pellieule miroitante d'argent métallique; d'où l'on peut conclure avec M. Liebig, qu'il ne s'est produit pendant la réaction aucun fluide élastique, dont l'effet incontestable eût été d'empêcher le métal de se bien déposer. Ajoutons que, dans la liqueur, on trouve unie à l'oxyde métallique échappé à la décomposition une notable proportion d'acide aldéhydique; or, il est très-remarquable que, lorsque sous l'influence de l'air l'aldéhyde devient acide acétique, il s'arrête, sous celle d'une base, à un état intermédiaire et s'oxyde sans se peroxyder.

On prépare artificiellement l'aldéhyde par le procédé suivant. On soumet à la distillation, dans une cornue de verre, un mélange formé de six parties d'alcool, six parties d'oxyde de manganèse, six parties d'acide sulfurique et quatre parties d'eau destinée à étendre l'acide; l'action est vive et doit être ménagée; il se dégage de l'acide carbonique et l'on recueille dans le récipient un mélange d'aldébyde, d'alcool et d'eau. Le phénomène de cette transformation est facile à comprendre; en présence de l'acide

sulfurique, le peroxyde de manganèse abandonne, pour devenir sulfate, une partie de son oxygène qu'absorbe immédiatement, pour donner naissance à de l'eau, l'hydrogène de l'alcool.

D'ailleurs, on isole l'aldéhyde de l'alcool et de l'eau qui l'accompagnent, en le distillant à +30° au bain-marie, sur du chlorure de calcium, et recueillant le produit dans un récipient entouré de glace.

Nos avons dit que, sous l'influence de l'air et de certaines matières azotées, l'alcool, devenu d'abord aldéhyde, se suroxyde et s'acétifie; nous savons également que la même transformation se produit au contact du platine divisé; qu'enfin elle se produit encore lorsqu'on fait passer l'alcool vaporisé au travers d'un tube incandescent, et lorsqu'on le met en présence de bases alcalines à une température de + 100° environ; disons maintenant quelques mots des propriétés de cet acide acétique, qui est à l'alcool ce que l'acide formique est à l'esprit de bois.

A l'état de complète pureté et aussi concentré qu'il peut l'être, il cristallise au-dessous de $+17^{\circ}$ C., en lames transparentes; au-dessous de cette température, il se fond en un liquide incolore dont la densité est =1,063, et qui, entrant en ébullition à $+119^{\circ},3$ C., se volatilise sans altératon. Incombustible à l'état de liquide, il brûle, quand il est vaporisé, avec une flamme bleue analogue à celle de l'oxyde de carbone, et, comme elle, à peine perceptible si ce n'est au sein de l'obsentité.

Il se mêle avec l'eau en toutes proportions, en formant une série d'hydrates dans lesquels l'eau joue le rôle de base; il se passe d'ailleurs, au moment de la combinaison, un phénomène des plus singuliers. Lorsqu'on l'étend de 28 pour 100 d'eau, on voit sa densité, que nous avons dit étre égale à 1,663, loin de décroître, comme il est naturel de le penser, s'élever jusqu'à 1,079, et, lorsqu'au lieu de 28 on ajoute 100 pour 100, cette densité subitement décroissante redescend à 1,063. Aussi, pour se fixer sur son

degré de condensation, est-il absolument nécessaire d'expérimenter, non pas sur l'aréomètre, qui induirait en erreur, mais sur la capacité de saturation de l'acide acétique. Soumis à l'action de la chaleur dans un tube rougi, il se décompose en donnant pour produits un équivalent d'eau, un équivalent d'acide carbonique, et un équivalent d'acétone, ainsi que le démontre l'équation suivante:

$$C^{3}H^{3}O^{3}+HO = HO = CO^{3} + C^{3}H^{3}O$$
. Acide carbonique. Acide carbonique.

Sous l'influence des rayons solaires, le chlore gazeux lui enlève la totalité de son hydrogène, auquel il se substitue; d'où résulte de l'acide chlorhydrique — C⁴Cl³O³ + Aq.

De même que l'alcool au contact de la potasse hydratée produit à l'aide d'une température suffisamment élevée de l'acétate potassique, et du proto-carbure d'hydrogène, de même l'acide acétique placé dans les mêmes conditions, se transforme en carbonate de potasse et en gaz des marais.

L'acide acétique = C⁴ H⁵ O³ + HO forme avec les bases des sels que l'acide sulfurique décompose, et que caractérise alors l'odeur acétique qu'ils exhalent.

Histoire. On a longtemps attribué la découverte de l'alcool au célèbre Arnaud de Bachuone ou de Villeneuve, qui, vers la fin du XIII^{*} siècle, enseignait à Barcelone la médecine et l'alchimie; mais il est de toute évidence que ce liquide était connu fort longtemps avant lui, bien qu'il prétende que le secret de sa préparation lui fut communiqué grâce à ses instantes prières par un vieux médecin de Babylone. M. Hœfer a tout récemment trouvé, dans un manuscrit atin de la bibliothèque royale, un petit traité inédit dans lequel est exposée pour la première fois la description exacte de la distillation du vin; l'auteur de ce manuscrit, Marcus Græcus, qui vivait probablement au VIII siècle, appelle cau ardente le produit de cette distillation.

II Esprit de bois et ses dérivés.

Extraction et purification. L'esprit de bois est l'un des produits liquides de la distillation du bois dans des cylindres de tôle.

Il se trouve melé à la dose d'un centième environ avec de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétate d'ammoniaque, de l'huile pyrogénée, de la résine pyrogénée, de l'acétone, une matière brune extractiforme, et deux sortes de composés problématiques dont l'un a reçu de M. Reichenbach le nom de Mesite et l'autre, de MM. Weidmann et Schweitzer, celui de Xylite.

Pour l'isoler, on soumet à la distillation le liquide complexe qui résulte du mélange de tous ces produits et l'on recueille avec soin la liqueur qui passe la première; on a de la sorte de l'esprit de bois assez pur relativement à l'état dans lequel il se trouvait avant l'opération, mais qui renferme un peu d'acétone et d'autres liquides inflammables.

On le rectifie en le distillant deux fois encore, à la température de l'ébullition de l'eau, d'abord sur du chlorure de calcium qui , s'unissant à lui pour ne l'abandonner que très-difficilement, laisse passer librement les matières volatiles étrangères, et ensuite sur de la chaux vive qui le sépare de l'eau distillée en même temps que lui.

Propriétés physiques. L'esprit de bois est un liquide incolore, d'une extrême fluidité, d'une saveur brûlante et d'une odeur aromatique en laquelle paraissent s'être fondues celles de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'alcol. Ni plus ni moins dense que ce dernier, il jouit d'une volatilité plus grande en raison sans doute de la moindre complexité de sa molécule; il entre en effet en ébullition vers + 66°,5 C.; il est du reste à remarquer que la densité de sa vapeur = 1, 120 est inférieure à celle de la vapeur alcoolique = 1,613.

Il se mêle en toutes proportions avec l'éther, l'alcool et l'eau.

Propriétés chimiques. Doué d'une inflammabilité plus développée peut-être que celle de l'alcool, il brûle avec une flamme pâle à peine perceptible si l'on opère au grand jour ; les produits de cette combustion sont les mêmes que ceux de la combustion de l'alcool, sauf toutefois cette différence, que l'acide acétique s'y trouve remplacé par des traces presque insaisissables d'acide formique, acide correspondant, acide acétique de l'esprit de bois.

Action des métalloïdes. Le chlore exerce sur l'esprit de bois une action en tous points comparable à celle qu'il exerce sur l'alcool, seulement elle est moins rapide, et jamais accompagnée de lumière et de chaleur; elle donne naissance à deux liquides d'une volatilité différente, et de ces deux liquides, le moins volatil produit avec l'ammoniaque une combinaison cristalline.

A l'aide d'une légère chaleur, le soufre et le phosphore se dissolvent en petite proportion dans l'esprit de bois.

Action des métaux. Nous avons vu qu'en traitant l'alcool par le potassium ou le sodium, on donnait lieu à un dégagement d'hydrogène et à un composé cristallin, résultant de la combinaison d'un équivalent de potasse ou de soude avec un équivalent d'éther simple; si l'on substitue à l'alcool l'esprit de bois, on obtient et le dégagement d'hydrogène et le composé résultant de la combinaison d'un équivalent de base alcaline, avec un équivalent d'éther de l'esprit de bois ou oxyde de méthyle.

Tout récemment, MM. Weidmann et Schweitzer ont remarqué qu'en faisant la même expérience sur de l'esprit de bois anhydre, le composé cristallin qui prend naissance retient en combinaison un équivalent d'esprit de bois, qui, se volatilisant sous l'influence d'une température élevée, laisse en liberté la combinaison potassique d'éther méthylique.

Action des bases. Si le chlore, le potassium et le sodium se comportent avec l'alcool comme avec l'esprit de
bois, on n'en saurait dire autant des alcalis caustiques ni
des oxydes terreux; en effet, le soluté potassique d'esprit de
bois, a peine formé, se colore en bruu, et laisse se déposer
du carbonate de potasse également coloré en brun par une
matière brune insoluble dans l'eau. — Le soluté barytique
concentre avec soin dans le vide, cristallise en aiguilles
soyeuses que la chaleur décompose en carbonate barytique,
esprit de bois, charbon et corps luileux encore inétudié;
dans ces deux expériences, il aurait dû se produire de l'âcide
formique et non de l'acide carbonique pour que l'analogic
entre l'alcool et l'esprit de bois eft continué son cours (1).

Action des sels. L'hypochlorite de chaux, soumis à la distillation avec l'esprit de bois, fournit un etloroforme parfaitement identique avec celui qui résulte de la composition du chloral par les bases alcalines.

Le chlorure de calcium se dissout très-facilement dans l'esprit de bois en dégageant beaucoup de chaleur, et le soluté concentré se prend par le refroidissement en masse cristalline.

Un grand nombre de sels se dissolvent dans l'esprit de bois comme dans l'alcool; comme l'alcool, l'esprit de bois précipite les sulfates de leurs solutés aqueux.

Action des acudes. L'action qu'exercent sur lui les acides oxygénants est extrémement faible, comparée à celle qu'ils exercent sur l'alcool. D'après les expériences de MM. Du-

⁽¹⁾ Nous verrons eependant en étudiant les produits de l'oxydation de l'esprit de hois que l'acide formique prend naissance lorsque sur de la potasse à 100°, on laisse tomber de l'esprit de hois,

mas et Péligot, on peut distiller ensemble un mélange d'esprit de bois et d'acide azotique du commerce sans qu'il y ait action chimique, si ce n'est à la fin de l'opération; cependant si l'on se sert d'acide azotique concentré, on voit se dégager d'abondantes vapeurs nitreuses et sans qu'il se forme des traces seulement d'éther (de l'esprit de bois) asceux ou azotique, on trouve pour produits solides de la réaction de l'acide oxalique et de l'acide formique; ce n'est qu'en le mettant en présence de l'acide azotique au moment où celui-ci se dégage d'une combinaison préalable, que l'esprit de bois, perdant les éléments d'un équivalent d'eau, forme un éther simple analogue à celui que nous avons vu se former daus l'alcod, et cet éther s'unissant à une égale proportion d'acide azotique, devient éther azotique (ou azotate d'oxyde de méthyle ou azotate de méthylène).

L'esprit de bois légèrement chauffé avec de l'acide sullurique daus les proportions de 4 de celui-ci pour un de celui-là, donne un carbure d'hydrogène gazeux isomère avec celui que fournit l'alcool dans les mêmes conditions, et représenté par la formule C. H^{*}. Ce composé a reçu le nom de méthylène.

C'est ici l'occasion de dire que deux théories correspondantes à celles que nous avons exposées à propos de l'éthérification de l'alecol se présentent pour déterminer la constitution probable de l'esprit de bois.

M. Liebig qui regarde l'éther simple comme l'oxyde d'un radical particulier nommé éthyle et l'alcool comme le monohydrate de cet oxyde, adopte pour l'esprit de bois des vues analogues, et traduit ses vues par des formules correspondantes.

Série de l'alcool d'après M. Liebig.		Série de l'esprit de bois d'après M. Liebig.	
C4H5	Éthyle.	C,H3	Méthyle.
C4H5,O	Éther.	Calla O	Ether méthylique.
C4H5,O+HO	Alcool.	CH3,0+H0	Esprit du bois.
C4H5,Cl	Ether chlorhydriq.	C·H³,Cl	Ether chlorydr.
C4H2,O+C2O3	Éther oxalique.	C3H3'O+C3O3	Ether oxalique.

Ainsi, pour M. Liebig, les formules des composés de l'esprit de bois étant analogues à celles des composés de l'alcool, la nomenclature devient la même et l'on a :

Pour l'éther simple de l'esprit de bois, le nom d'oxyde de méthyle; Pour l'esprit de bois, le nom de mono-hydrate d'oxyde de méthyle; Pour l'éther chlorydrique de l'esprit de bois, le nom de chlorure de méthyle;

Pour l'éther oxalique de l'esprit de bois , le nom d'oxalate d'oxyde de méthyle.

comme on a eu :

Pour l'éther simple de l'alcool, le nom d'oxyde d'éthyle; Pour l'aleool, le nom de monolydrate d'oxyde d'éthyle; Pour l'éther chlorydrique de l'alcool le nom de chlorure d'éthyle; Pour l'éther oxalique de l'alcool le nom d'oxalate d'oxyde d'éthyle.

M. Dumas, considérant l'éther simple de l'alcool comme un monohydrate de bicarbure d'hydrogène, et l'alcool comme un bihydrate de ce même composé, étend cette vue théorique à la série de l'esprit de bois, de sorte que, pour lui, cette série dérivant d'un carbure d'hydrogène —C' H', qu'il nonme méthylène, on doit regarder les formules suivantes comme traduisant fidèlement la constitution de l'esprit de bois et de ses dérivés :

C'H' Méthylène ;

C'H'+HO Éther de l'esprit de bois ou mono hydrate de

méthylène;

C'H'+H'O' Esprit de bois ou bi-hydrate de méthylène ; C'H'+H Cl Éther chlorhydrique de l'esprit de bois ou chlor-

hydrate de méthylène;

C'H²+HO+C'O³ Éther oxalique de l'esprit de bois ou oxalate de méthylène.

Laquelle de ces deux théories restera? Ici, pas plus que pour l'alcool il n'est possible de répondre, et bien du temps s'écoulera peut-être avant qu'arrive la solution de ce problème.

Quoi qu'il en soit, disons quelques mots des éthers fournis par l'esprit de bois, et d'abord de l'éther méthylique simple.

On l'obtient en distillant avec quatre parties d'acide sul-

furique concentré, une partie d'esprit de bois; cette opération donne lieu à des phénomènes parfaitement semblable à a ceux que présente la distillation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique concentré; le mélange se colore en brun et l'on voit se dégager des fluides élastiques qu'on peut absorber au moyen de la potasse, et qui ne sont autre chose que de l'acide carbonique et du gaz sulfureux.

Quelle est la théorie de la formation de l'éther méthylique? Il est probable que, dès le contact de l'acide et d' l'esprit de bois, se forme un acide analogue à l'acide sulfovinique, et se décomposant comme ce dernier pour donner naissance à des produits correspondants; s'il en était réellement ainsi, on pourrait appliquer à la préparation de l'éther méthylique le procédé de M. Boullay.

Ce qu'offre de plus remarquable l'éther méthylique, c'est sa composition; elle est en cffet la même que celle de l'alcool, avec cette différence toutefois que son équivalent renferme moitié moins de molécules élémentaires:

> C'H'O = alcool, C'H'O = other methylique.

D'ailleurs un litre d'éther méthylique (qui est gazeux) a le même poids qu'un litre d'alcool en vapeur. Il y a donc, sous ces deux points de vue, analogie complète.

L'éther méthylique se présente sous la forme d'nn gaz permanent à — 18°, incolore, d'une odeur agréable qui rappelle celle de l'éther et d'une saveur piquante. Sa densité est égale à 1,617.

L'eau en dissout 37 volumes à + 18°, et l'esprit de bois aussi bien que l'alcool en dissolvent des proportions beaucoup plus considérables.

Le chlore réagit trés-vivement sur lui, à la température ordinaire et à la lumière diffuse; la réaction est plus vive encore sous l'influence de la lumière directe. M. Regnault, qui s'est particulièrement occupé des produits de cette réaction, a vu qu'il se formait, suivant les circonstances dans lesquelles on s'était placé. Un éther méthylique monochloruré liquide = CTFCl O, Un éther méthylique bichloruré également liquide = CTI GPO, Et un éther méthylique perchloruré et liquide comme les autres = C° CFO.

Ce dernier, soumis en même temps à l'influence de la lumière directe et à l'action du chlore gazeux, échange contre un équivalent de chlore son équivalent d'oxygène et devient C'Cl' = C'Cl', Cl.

Nous savons que l'éther ordinaire, placé dans les mêmes circonstances, subit des réactions parfaitement analogues.

Lorsqu'on fait passer l'éther méthylique sur de la chaux potassée maintenue à une douce chaleur, on obtient d'après les expériences de MM. Dumas et Stass, du formiate potassique qui reste en dissolution et de l'hydrogène pur qui se dégage. Nous avons vu que la même expérience faite sur l'alcool avait eu pour résultat un dégagement d'hydrogène, melé d'un peu de gaz des marais accidentellement formé, et de l'acétate potassique.

L'acide sulfurique concentré, dissout l'éther méthylique et l'abandonne sous l'influence de l'eau, sans lui avoir ni rien pris, ni rien donné; mais si l'on se sert d'acide sulfurique anhydre et vaporisé, on transforme l'éther méthylique en sulfate neutre d'oxyde de méthyle = C'H', O', SO' on sulfate de méthylème = C'H', SO', Ho.

L'éther méthylique brûle avec une slamme pâle en produisant de l'aeide carbonique et de l'eau.

L'esprit de bois se comporte en présence des acides hydrogénés de la même manière que l'alcool; cependant il faut dire que pour voir la réaction s'opérer rapidement et d'une manière complète, il est nécessaire que l'acide destiné à opérer l'éthérilication se trouve à l'état naissant. Pour ren donner qu'un exemple, citous la préparation du chlorure de méthyle — C·H·, (cher chlorhydrique de l'esprit de bois) à laquelle on procède en distillant un mélange de sel marin et d'acide sulfurique concentré.

Les observations que nous venons de présenter s'appliquent également à l'action des oxacides sur l'esprit de bois ; ainsi, tantis que pour préparer l'éther azotique ordinaire on traite directement l'alcool par l'acide azotique lui-même, ou est obligé, pour préparer l'éther azotique de l'esprit de bois = C'H²O, Az O⁵, de faire réagir sur celui-ci un mélange de nitre et d'acide sulfirique.

Ces faits semblent indiquer que les affinités de l'esprit de bois sont plus faibles que celles de l'alcool.

Produits de l'oxydation de l'esprit de bois. De même que l'alcool devient acide acétique au contact du platine divisé, de même dans la même circonstance l'esprit de bois devient acide formique. De même encore que l'acide acétique prend naissance lorsqu'on laisse tomber de l'alcool goutte à goutte sur de la potasse à + 100°, de même l'acide formique se produit lorsque sur de la potasse à + 100°, on laisse tomber de l'esprit de bois également goutte à goutte.

Cet acide que Margraff découvrit il y a près d'un siècle dans le produit de la distillation de la fourmi rouge, a été longtemps assimilé par Fourcroy à l'acide acétique qu'il considérait, dans les formiates, comme souillé par une matière étrangère odorante et volatile.

On le prépare de toutes pièces par des procédés plus pratiques que ceux que nous venons sommairement d'indiquer.

Le plan généralement suivi a été trouvé par M. Doberciner. Il consiste dans la distillation d'un mélange formé de :

Acide sulfurique. } de chacun 3 p.

Peroxyde de manganèse. 1 p.

Sucre , acide tartrique ou amidon. 1 p.

Sons l'influence de l'oxygène que fournit le peroxyde de manganèse, la matière organique se brûle en donnant lieu à un abondant dégagement d'acide carbonique qui soulève la masse, et de l'acide formique, qu'on peut obtenir cristallière en évaporant convenablement le produit excessivement aqueux de la distillation. MM. Rose et Gaultier de Claubry, ont observé qu'en remplaçant la moitié de l'eau par de l'alcool, on obtient, au lieu d'acide formique, de très-grandes quantités d'éther formique.

L'acide formique est liquide, cristallisable au-dessous de zéro en lamelles éclatantes, d'une odeur caractéristique de fourmis rouges, et d'une saveur âcre et piquante. Doué d'une densité égale à 1,1668, d'après M. Gay-Lussac, il produit, à quelques degrés seulement au-dessus de l'eau bouillante, des vapeurs susceptibles de brûler avec une flamme bleue en devenant acide carbonique et eau.

Il forme, en se combinant avec l'eau, deux hydrates dont les propriétés corrosives sont remarquablement développées.

Chauffé avec des oxydes de mercure ou d'argent, il se détruit en produisant un équivalent d'eau, deux équivalents d'acide carbonique et deux équivalents de métal, qui souvent adhèrent aux parois du tube de verre où se fait l'expérience, et le font miroiter.

$$\underbrace{ \begin{array}{cccc} C^i \operatorname{H} O^3 & + & 2 \operatorname{(Ag} O) & = & \operatorname{H} O & + & 2 \operatorname{(CO}^3) & + & 2 \operatorname{Ag}. \\ A \text{cide fer-} & Oxyde d'ar- & Eau. & A \text{cide car-} & Argent. \\ \end{array} }$$

Demême, sous l'influence d'une température convenablement élevée, il réduit à l'état de protochlorure le bichlorure de mercure en formant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acide chlorhydrique.

Il se décompose lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré, et alors il donne sculement de l'oxyde de carbone. La réaction est des plus simples ; l'acide sulfurique s'emparant des éléments d'un équivalent d'eau, il reste C'O', c'est-à-dire deux équivalents d'oxyde de carbone.

Il sature parfaitement les bases et forme des sels neutres, tous solubles dans l'eau et se comportant en présence de l'acide sulfurique concentré et des solutés d'argent et de mercure, comme l'acide formique lui-même.

On n'a pasencore découvert parmi les produits de l'oxydation de l'esprit de bois, de composé correspondant à l'aldéhyde, mais il est probable que la formation de ce composé précède ordinairement celle de l'acide formique.

Histoire. L'esprit de bois a été découvert en 1812 par M. Phélipps Taylor; étudié plus tard par M. Colin, qui le confondit avec l'acide pyro-acétique, il fut analysé par M. Macaire, F. Marcet et Liebig, et devint enfin, êntre les mains de MM. Dumas et Peligot, l'occasion d'une série de découvertes pleines d'intérêt et d'une haute portée scientifique.

III. Huile de pommes de terre et ses dérivés,

Extraction. L'huile de pommes de terre est un liquide d'un aspect huileux qui, lorsqu'on distille l'eau-de-vie de ponmes de terre, va sur la fin de l'opération se déposer dans le récipient, enveloppant pour ainsi dire en sa masse de l'alcool et de l'eau.

Mais ce n'est pas seulement dans l'alcool de pommes de terre qu'on peut aller chercher ce produit. Les intéressantes recherches auxquelles s'est livré tout récemment M. Gaultier de Claubry, l'ont amené à reconnaître qu'on le retrouve doué de propriétés parfaitement identiques dans le résidu de la rectification de l'alcool obtenu par la fermentation des mélasses de betteraves; observation d'autant plus curieuse que la famille des Solanées à laquelle appartient la ponme de terre et celle des Chénopodées qui compte la betterave au nombre de ses espèces, différent essentiellement l'une de l'autre (1).

Le produit Erut soumis à l'action de la chaleur, commence à bouillir à + 80° et bout encore à + 130°. Si l'on opère dans un appareil distillatoire, en ayant le soin de fractionner les différents liquides qui passent dans le récipient, on obtient d'après M. Gaultier de Claubry, de l'eau.

⁽¹⁾ M. Ballard l'a également trouvée dans l'eau-de-vie de marc.

une matière odorante rappelant à un haut dégré l'odeur de la betterave, de l'alcool et de l'huile de pommes de terre qui forme la plus grande partie de la matière première.

Îl est à remarquer que la substance odorante se volatilise entièrement avant que l'alcool et l'huille de pomme de terre aient quitté la cornue, et que ces deux derniers une fois arrivés dans le récipient forment à la partie inférieure une couche plus dense qu'on peut isoler fort aisément au moyen d'un entonorit à roblinet.

Pour obtenir l'huile de pommes de terre à l'état de pureté, on agite à plusieurs reprises le mélange d'huile et
d'alcool avec de l'eau destinée à retenir celui-ci, et après
l'avoir laissé digérer sur du chlorure calcique, on soumet à
la distillation; ce n'est pas du reste une chose facile que de
séparer parfaitement l'huile de pommes de terre soit de
l'alcool et de l'eau qui l'empreignent, soit de la matière
odorante dont nous avons indiqué l'existence et qui, bien
que douée d'une volatilité infiniment supérieure, se méle
assez intimement à l'essence pour ne céder que très-difficicilement à l'action de la chaleur. On n'est d'ailleurs à peu
près sûr d'avoir de l'huile de pommes de terre bien pure quoisque le produit obtenu bout constamment à + 132°.

La constitution de l'huile de pommes de terre, comme celle de l'alcool et celle de l'éther, est exprimée par deux théories rivales.

La première, celle de M. Dumas, se traduit par les formules suivantes:

$$C^{o}H^{o}O^{i}=\left\{ \begin{aligned} C^{o}H^{o} &=1 \text{ 'equivalent d'amy-}\\ &\text{lène.} & \dots \\ &H^{i} O^{i}=2 \text{ 'equivalents d'eau.} \end{aligned} \right.\right\} =1 \text{ un 'equiv. de bi-}\\ &\text{hydrate d'amylène.}$$

La seconde, celle de M. Liebig, se formule au contraire ainsi qu'il suit :

$$C^{\alpha}H^{\alpha}O^{\gamma} = \begin{cases} C^{\alpha}H^{\alpha}, 0 = 1 \text{ \'equivalent d'oxyde} \\ \text{d'amyle.} & ... \\ H & 0 = 1 \text{ \'equiv. d'eau.} & .. \end{cases} = 1 \text{ \'equivalent d'hydrate} \\ \text{drate d'oxyde d'amyle.} \\ \text{myle.}$$

L'huile de pommes de terre est un liquide incolore, d'un aspeet huileux, très-fluide cependant, d'une odeur aromatique et agréable d'abord, mais bientôt nauséabonde et fortement suffocante. Elle bout sans altération à + 132°, possède à + 150° un poids spécifique de 0,8124, se solidifie à — 19° en feuillets cristallins et tache le papier à la manière des huiles essentielles. Elle est très-soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcod et l'éther.

Elle s'enflamme moins faeilement que l'aleool et brûle avec une flamme d'un bleu très-pur. Exposée dans un flacon mal fermé au contact prolongé de l'air, elle prend une réaction acide et s'unit alors à la magnésie caustique, en formant un composé cristallin, qui, sous l'influence d'un acide, laisse se dégager une substance huileuse très-analogue aux acides gras volatils.

Elle absorbe le chlore gazeux, s'échauffe et fournit de l'acide chlorhydrique et un produit qui paraît se rapprocher du chloral. — Le phosphore, le brôme et l'iode s'y dissolvent à froid, sans éprouver d'altération notable, mais à une température élevée ils donnent naissance à des composés correspondants aux éthers.

L'hydrate de potasse, en lui faisant perdre à une température élevée deux équivalents d'hydrogène qui, devenu libre, se dégage, la transforment en acide valérianique — C" II" O', et celui-ci, en présence de la base alcaline, se combine avec elle et produit C" II" O', KO; dans la même circonstance, nous avons vu l'alcool fournir de l'hydrogène et un acétate, l'esprit de bois de l'hydrogène également et un formiate.

Misc en contact avec le gaz ehlorhydrique desséché, elle en absorbe une immense proportion et brunit rapidement.

Lorsqu'on mêle des volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'huile de pommes de terre, la couleur du mélange passe rapidement du jaune au brun foncé, il se développe une fétide et pénétranté odeur d'oignon, et, la température s'élevant tout à coup, on voit se distiller un produit liquide qui, d'après les expériences de M. Gaultier de

Claubry, renferme beaucoup de soufre; si, en effet, on le soumet à une distillation spéciale, il fournit une liqueur très-peu colorée et toujours douée de la même odeur, mais il reste du soufre dans la cornue, et, à chaque nouvelle distillation, le même dépôt de soufre se produit.

D'ailleurs, en variant les proportions relatives d'huile de pommes de terre et d'acide sulfurique, on obtient une série de produits à l'étude desquels M. Gaultier de Claubry a eonsacré un soin spécial, et au nombre desquels paraissent être:

Un car bure d'hydrogène qui serait le méthylène

Un composé correspondant à l'aldéhyde,

Et enfin un éther analogue à l'éther ordinaire, et se formulant C¹ºH¹¹,O (oxyde d'amyle), oubien C¹ºH¹⁰,HO (mono-hydrate d'amylène.)

Du reste l'huile de pommes de terre fournit, à l'exemple de l'alcool et de l'esprit de bois, des éthers haloïdes et des éthers composés; on connaît en effet parmi les premiers:

Le chlorure d'amyle = $C^{10}\Pi^{11}$, Cl ou chlorhydrate d'amylène = $C^{10}\Pi^{10}$, H Cl,

Le bromure d'amyle = C¹⁰H¹¹, Br ou bromhydrate d'amylène =C¹⁰H¹⁰, H Br,

Et l'iodure d'amyle = C'oH'', I ou bien iodhydrate d'amylène = C'oH'', HI.

et parmi les seconds,

L'acétate d'oxyde d'amyle $=C^{10}H^{11}, O+C^{4}H^{3}O^{3}$ ou acétate d'amylène $=HO,C^{10}H^{10}+C^{4}H^{3}O^{3},$

Et le bi-sulfate d'oxyde d'amyle analogue à l'acide sulfovinique, et représenté par la formule C'all''O,SO'+HO,SO' ou bisulfate d'amylène = HO,C'all'',SO' + HO,SO'. Tous ces composés ont été découverts par M. Cahours.

Il est à remarquer qu'à l'exception de ce dernier, nul de tous ces éthers ne peut être préparé par l'action directe des acides sur l'huile de pommes de terre, ce qui prouve évidemment que les affinités de cette substance sont plus faibles encore que celles de l'esprit de bois; pour que l'éthérification soit possible, il est absolument nécessaire que l'aeide qui doit la produire se trouve à l'état naissant. Nous avons signalé au nombre des produits obtenus par M. Gaultier de Claubry de l'action de l'acide sulfurique sur l'huile de pommes de terre, un carbure d'hydrogène qui lui paraît être l'amylène; ce composé se forme probablement lorsqu'on distille à plusieurs reprises de l'acide phosphorique anhydre avec l'huile de pommes de terre. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore limpide et huileux, plus léger que l'eau, bouillant vers + 160° et représenté dans sa composition par la formule C 1º H 1º.

Terminons cette esquisse rapide par l'exposé sommaire des phénomènes auxquels donne lieu l'action de la potase hydratée sur l'huile de pommes de terre. Par eux nous allons voir se développer et se compléter la série de traits analogiques qui font de l'esprit de bois, de l'huile de pomme de terre et de l'alcool, sans parler encore de l'éthal et de la cire, comme des individus d'une même famille naturelle.

Donc, sous l'influeuce d'une température élevée l'hydrate de potasse réagit sur l'huile de pommes de terre, et comme il est bien aisé de le prévoir, il l'oxyde et l'acidife en produisant un dégagement d'hydrogène; mais ce qu'il y a de plus curieux en cela, c'est que l'acide en lequel se trouve transformée l'huile de pommes de terre est absolument le même que celui qu'on retire par distillation de la racine de valériane; du reste, comme après la réaction il se trouve combiné avec la base alcaline, on recourt pour l'isoler à l'emploi d'un acide plus énergique que lui.

L'acide valérianique, tel est son nom, s'offre sous l'aspect d'une huile limpide, d'une fétide et persistante odeur de valériane et d'une saveur acide et piquante; sa densité à +16°,5, est de 0,937. Il bout à +175°, se volatilise alors sans altération, résiste sans se solidifier à un froid de 15° à 16° et brûle quand on l'enflamme en donnant beaucoup de suie; il forme avec les bases des sels généralement solubles, à part toutefois celui d'argent, et doués d'une saveur saccharine qu'on ne saurait méconnaître. Sa composition est représentée par la formule C"H"O', c'est donc de Thuile de

ponimes de terre, moins deux équivalents d'hydrogène et plus deux équivalents d'oxygène.

Mais de même qu'avant de devenir acide acétique l'alcool passe par l'état intermédiaire d'aldéhyde, de même avant de devenir acide valérianique, l'huile de pommes de terre se déshydrogène sans s'oxyder, et l'on a une combinaison de potasse et d'une matière nouvelle que MM. Dumas et Stass désignent sous le nom d'acide valéraldéhydique et dont ils traduisent la composition par la formule C¹⁰ H¹⁰ O¹.

Histoire. L'huile de pommes de terre a été pour la première fois observée par Scheèle dans l'alcool de pommes de terre; depuis et successivement, elle a été étudiée par MM. Pelletan, Cahours, Dumas et Stass, Gaultier de Claubry et Balard.

IV. Éthal et ses dérivés.

Extraction. L'éthal est une matière solide et cristalline, qui se forme ou s'isole pendant la saponification du blanc de baleine par l'hydrate de potasse.

Le savon qui se produit en cette circonstance est un mélange d'oléate de potasse, de margarate de potasse et d'éthal. Pour isoler ce dernier, on décompose le savon par l'acide chlorhydrique, on sature par la baryte les acides gras, et l'on traite par l'alcool les sels barytiques obtenus; l'éthal cristallise presque pur par évaporation ou liquide alcoolique, qui cependant tient en dissolution et laisse se déposer avec lui quelques traces d'oléate et de margarate barytiques; on a recours alors à l'éther, dans lequel ces sels sont insolubles, et qui, par contre, dissout l'éthal avec une extrême facilité.

Composition. La formule brute qui représente la composition de l'éthal est C²²H³⁰O²; cette formule se traduit pour M. Liebig en celle-ci : C²³H³³, O + HO = hydrate d'oxyde de cétyle, et pour M. Dumas en cette autre : C²²H³² + H²O² == bi-hydrate de cétène.

Propriétés physiques. Il est solide, incolore et cristallin; il se fond à + 42°, passe à la distillation avec l'eau et brûle comme la cire quand on le chauffe au contact de l'air. Nous avons déjà vu que l'alcool et l'éther sont pour lui d'énergiques dissolvants.

L'acide sulfurique le transforme à l'aide de la chaleur en un composé analogue à l'acide sulfovinique, et qui par conséquent est un sulfate double d'oxyde de cétyle et d'eau = C³ H³, O, SO³ + HO, SO³.

Distillé à plusieurs reprises avec de l'acide phosphorique pur et réduit en poudre, il perd les éléments de deux équivalents d'eau et se trouve converti en un carbure d'hydrogène, isomère avec celui de l'alcool, mais sous un autre état de condensation, puisque son équivalent correspond à quatre volumes, et que, d'après MM. Dumas et Péligot, la densité de sa vapeur doit le faire considérer comme étant formé de seize volumes de carbone et seize volumes d'hydrogène condensés en un seul. Ce carbure d'hydrogène a rcçu le nom de cétène; il est liquide, incolore et huileux, insoluble dans l'eau comme l'éthal, comme lui très-soluble dans l'alcool et l'éther, susceptible de brûler quand on l'enflamme en donnant une lumière blanche dont le pouvoir éclairant est considérable en raison du carbone que renferme sa molécule, enfin composé de 32 équivalents de earbone et de 32 équivalents d'hydrogène.

Le perchlorure de phosphore, à la température de la distillation, forme avec l'éthal de l'acide chlorhydrique et un chlorure de cétyle «C-1PP-CI on chlorhydratte de cétne = C* HP, H CI. Cet éther, le seul qu'on ait pu obtenir jusqu'à ce jour, au moins à l'état libre, est liquide et d'une apparence oléagineuse.

Chauffé avec de la chaux potassée dans le bain d'alliage fusible, de+210° à +220°, il perd deux équivalents d'hydrogène et acquiert deux équivalents d'oxygène; l'hydrogène dégagé, on a un résidu salin qui, traité par l'acide chlorhydrique, fournit du chlorure de potassium soluble et de l'acide éthatique insoluble; cet acide, qui correspond a l'acide acétique, à l'acide formique, et à l'acide valérianique, est incolore, inodore et insipide, plus léger que l'eau,

fusible à une douce chaleur, cristallisable par le refroidissement et soluble dans l'alcool et l'éther : sa composition = C¹, H² O⁴.

Il est probable qu'avant de prendre naissance, l'acide éthalique passe par l'état intermédiaire dont l'aldéhyde est le type, mais on n'est encore arrivé, à ce sujet, à aucun résultat définitif.

V, Cire d'abeilles et ses dérivés.

Formation. La cire est un produit solide sécrété sous les anneaux du ventre des abeilles.

Est-elle le résultat de l'assimilation et de l'élaboration, par ces insectes, d'éléments organiques aptes à la forme, ou bien préexiste-t-elle dans le pollen des fleurs? Tel est le problème que se posa le naturaliste Hubert, et qu'il résolut fort ingénieusement en forçant des la cire et du miel.

Propriétés physiques. Quoi qu'il en soit, la cire est solide, amorphe, fusible à + 63°, d'une densité égale à 0,965 à + 150°, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool, plus soluble encore dans l'éther, et susceptible de se décolorer forsqu'on la soumet, préalablement divisée, su contact prolongé de l'air.

Propriétés chimiques et composition. Elle peut être considérée comme un bi-hydrate de parafline, = C ⁶⁴ H ⁶⁴ + H ⁸ O', ce qui donne la formule brute C ⁶⁴ H ⁶⁶ O'.

Elle absorbe le chlore gazeux et brûle alors, quand on élève convenablement sa température, avec une flamme verdâtre au sein de laquelle se forme pendant la combustion un peu d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on la distille avec de l'acide phosphorique anbydre, elle perd deux équivalents d'eau et se transforme en un carbure d'hydrogène, auquel on a donné le nom de paraffine en raison du peu d'énergie de ses affinités. Ce carbure que M. Reichembach a trouvé dans le goudron du bois de hêtre, s'extrait aujourd'hui en très-grande abondance des schistes bitumineux distillés pour le gaz d'éclairage; il se présente sous la forme de paillettes blanches éclatantes , inodores et insipides , fusibles à + 43°, volatiles sans altération , insolubles dans l'eau , à peine solubles dans l'alcool , très-solubles dans l'éther , et possédant une composition exprimée par la formule C° i H° i.

Versée goutte à goutte sur de l'hydrate de potasse échauffé, la cire fondue perd deux équivalents d'hydrogène, acquiert deux équivalents d'oxygène qui s'ajoutent aux deux qu'elle possède déjà, et se trouve convertie en un acide cncore peu étudié dont la formule est celle-ci: C⁶⁴, H⁶⁴ O⁴.

Le travail que nous nous étions imposé touche à sa fin ; le moment est donc venu de réclamer pour lui la bienveillante indulgence de nos maîtres. Comment l'avonsnous accompli? A eux seuls le droit et le pouvoir d'en juger.

Pett-être trouvera-t-on trop étroit le cadre dans lequel nous avons renfermé un aussi fécond sujet; mais pour être traité dans tonte son étendue et avec tous les développements philosophiques auxquels il peut donner lieu, ce sujet eût demandé plus de temps que nous n'en avions, et surtout des comnaissances infiniment moins limitées que les nôtres. Aussi croirons-nous avoir réussi si nous avons clairement exposé, dans cette rapide esquisse, l'intime liaison qui existe entre l'alcool et les composés organiques dont il est le type incontestable ; tel est le but que nous poursuivions, le seul d'ailleurs qu'il nous fût loisible de poursuivre : puissions-nous l'avoir atteint!



FIN.

PARIS. -- IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT, IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE, RUE RACINE, 28, FRÈS DE L'ODÉON.